PARTIAL TRANSLATION OF JPN, PAT, APPLN, KOKAI PUBLICATION No. 2003-45666 (Reference 1)

Application No.

: 2001-293560

Date of Filing

: September 26, 2001

Applicant

: HONDA MOTOR CO., LTD.

Date of KOKAI Publication

: February 14, 2003

Request for Examination

: Not Filed.

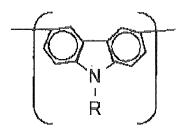
TITLE OF THE INVENTION

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

CLAIMS

1. An organic electroluminescence element formed between an anode layer and a cathode layer and having a hole transporting layer and a light-emitting layer, wherein the hole transporting layer is composed of a polymer having a repeating unit represented by the formula [Formula 1]:

[Formula 1]



wherein R represents any of hydrogen, an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, an ether group, and a heterocyclic group.

- 2. The organic electroluminescence element according to claim 1, wherein the polymer consists of a copolymer having a repeating unit represented by [Formula 1].
- 3. The organic electroluminescence element according to claim 1 or 2, wherein R in the repeating unit represented by [Formula 1] consists of an alkyl group having 10 or less of carbon atoms.
- 4. The organic electroluminescence element according to claim 1 or 2, wherein R in the repeating unit represented by [Formula 1] consists of an alkoxyl group having 10 or less of carbon atoms.
 - 5. The organic electroluminescence element according to claim 1 or 2, wherein

R in the repeating unit represented by [Formula 1] consists of a substituent having an aryl group.

- 6. The organic electroluminescence element according to any one of claims 1 to 5, wherein the substituent represented as R in [Formula 1] or the molecular weight of the polymer is selected so that a luminescent substance forming the light-emitting layer is soluble in a solvent in which the polymer is insoluble.
- 7. The organic electroluminescence element according to claim 6, wherein the solvent consists of any of n-pentane, hexane, heptane, n-octane, n-nonane, n-decane, 1-decene, methylcyclohexane, cyclohexane, 1-chloropropane, tetrachloromethane, ethylbenzene, and m-xylene whose solubility parameter at room temperature ranges from 7.0(cal/cm³)^{1/2} to 8.9(cal/cm³)^{1/2} so that the solubility parameter of the polymer at room temperature ranges from 8.9(cal/cm³)^{1/2} to 10.0(cal/cm³)^{1/2}.
- 8. The organic electroluminescence element according to claim 6, wherein the solvent consists of any of α -bromonaphthalene, nitroethane, acetonitrile, and nitromethane whose solubility parameter at room temperature ranges from $10.0(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ to $13.0(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ so that the solubility parameter of the polymer at room temperature ranges from $8.9(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ to $10.0(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$.
- 9. The organic electroluminescence element according to any one of claims 1 to 8, wherein the light-emitting layer has a dopant which emits phosphorescence.

tions paint paint habe area seed time times more bout have once tower from bout bout tower from troop paint many many miles below times times times below balls below have bout bout

[0026] The hole transporting layer 20 is a layer that transports a hole to be injected from an anode layer 10, and is an organic layer containing a hole transporting organic substance. Preferable examples of the hole transporting layer organic substance include polymers such as NPD shown in [Formula 3]; PVK shown in [Formula 4]; and

*[Formula 3]

SUZUYE & SUZUYE

*[Formula 4]

[0027]

[Formula 5]

[0028] poly(para-phenylenevinylene) shown in [Formula 5]. Alternatively, examples thereof include TPD shown in [Formula 2];

*[Formula 2]

[0029]

[Formula 6]

[0030] carbazole biphenyl (hereinafter referred to as CBP) shown in [Formula 6]; [0031]

[Formula 7]

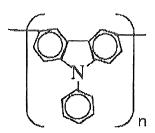
[0032] 4,4'-bis(10-phenothiazinyl)biphenyl shown in [Formula 7]; [0033]

[Formula 8]

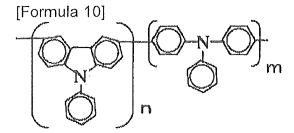
[0034] copper-phthalocyanine shown in [Formula 8]; the following [Formula 9] having a repeating unit in which R in the formula [Formula 1] is a phenyl group; and a polycarbazole compound shown in [Formula 10].

[0035]

[Formula 9]



[0036]



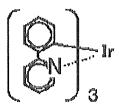
[0037] wherein m and n represent a positive integer having a relation of m=2n.

being many many times mand drond blood shield dealed dealed dealed dealed dealed being being being dealed dealed dealed dealed blood blood blood being dealed dealed dealed blood bl

[0048] On the other hand, a dopant 41 of the light-emitting layer 40 is a substance which emits phosphorescence with an excitation energy of the host agent 42 used as an exciton.

[0049]

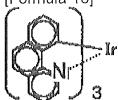
[Formula 15]



[0050] Examples thereof include tri(2-phenylpyridine)iridium complex shown in [Formula 15] (hereinafter referred to as lr(ppy)₃);

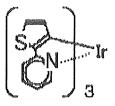
[0051]

[Formula 16]



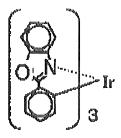
[0052]

[Formula 17]



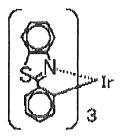
[0053]

[Formula 18]



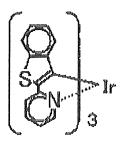
[0054]

[Formula 19]



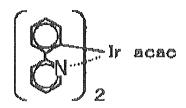
[0055]

[Formula 20]



[0056]

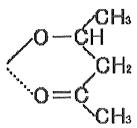
[Formula 21]



[0057] wherein acac represents

[0058]

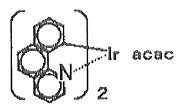
[Formula 22]



[0059] a functional group represented by [Formula 22], and the same is applied to the following chemical formulae shown in [Formula 23] to [Formula 27].

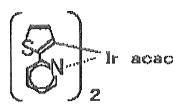
[0060]

[Formula 23]



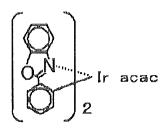
[0061]

[Formula 24]



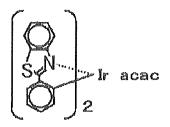
[0062]

[Formula 25]



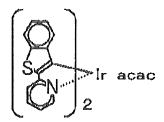
[0063]

[Formula 26]



[0064]

[Formula 27]



[0065] Iridium complex compounds represented by [Formula 16] to [Formula 21] or [Formula 23] to [Formula 27];

[0066]

[Formula 28]

$$G_2H_5$$
 G_2H_5 G_2H_5 G_2H_5 G_2H_6 G_2H_6 G_2H_6 G_2H_6

[0067] 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine platinum(II) shown in [Formula 28] (hereinafter referred to as PtOEP);

[0068]

[Formula 29]

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5

[0069] 3-(2'-benzothiazolyl)-7-diethylamino coumarin shown in [Formula 29] (hereinafter

referred to as coumarin 6); and [0070]
[Formula 30]

[0071] (2-methyl-6-(2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo(ij)quinolizine-9-yl)ethynyl-4H-pyrane-4-ylidene)propane-dinitrile (hereinafter referred to as DCM2) shown in [Formula 30].

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-045666

(43)Date of publication of application: 14.02.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 2001-293560

(71)Applicant: HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing:

26.09.2001

(72)Inventor: TSUGE HODAKA

KOMATSUZAKI AKIHIRO

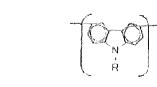
(30)Priority

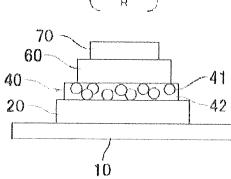
Priority number: 2001154073

Priority date: 23.05.2001

Priority country: JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT





(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element capable of being driven at low voltages and enhancing emission efficiency.

SOLUTION: In the organic electroluminescent element formed between an anode layer 10 and a cathode layer 70 and having a hole transport layer 20 and a light-emitting layer 40, the hole transport layer 20 is composed of a polymer having repeating units represented by the general formula [I] wherein R represents either of hydrogen, an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, an ether group, or a heterocyclic group.

対応なし、英抄

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-45666 (P2003-45666A)

(43)公開日 平成15年2月14日(2003.2.14)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ			ゲーマン	Iト*(参考)
H 0 5 B 33/22		H05B 3	3/22		D 3	K007
					В	
33/10		3	3/10			
33/14		3	3/14		В	
		來情查審	未請求	請求項の数 9	OL	(全 17 頁)
(21)出願番号	特顏2001-293560(P2001-293560)	(71)出願人	0000053	26 肝工業株式会社		
(22)出顧日	平成13年9月26日(2001.9.26)			地区南青山二丁	目1番	1号
		(72)発明者	柘植 我			
(31)優先権主張番号				火山市新狭山1		
(32)優先日	平成13年5月23日(2001.5.23)			ノニアリング株	式会社区	勺
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	小松崎	明広		
			埼玉県初	火山市新狭山1	丁目104	番地1 ホン
			ダエンシ	/ニアリング株	式会社区	勺
		(74)代理人	1000600	25		
			弁理士	北村 欣一	(外24	名)
		1				

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】低電圧で駆動でき、発光効率を向上し得る有機 エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

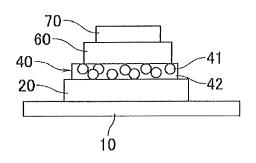
【解決手段】陽極層10及び陰極層70の両電極層間に 形成され、正孔輸送層20と発光層40とを有する有機 エレクトロルミネッセンス素子において、正孔輸送層2 0を、

【化1】



(一般式[化1]中、Rは水素、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、複素環基のいずれかを示す。)

一般式[化1]で表される繰り返し単位を有する重合体で 構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極層及び陰極層の両電極層間に形成さ れ、正孔輸送層と発光層とを有する有機エレクトロルミ ネッセンス素子において、前記正孔輸送層が 【化1】



(一般式[化1]中、Rは水素、脂肪族炭化水素基、芳香 10 族炭化水素基、エーテル基、複素環基のいずれかを示 す。)

一般式[化1]で表される繰り返し単位を有する重合体で 構成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセ

【請求項2】前記重合体は、前記[化1]で表される繰 り返し単位を有する共重合体から成ることを特徴とする 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 【請求項3】前記[化1]で表される繰り返し単位中の Rは、炭素数10以下のアルキル基から成ることを特徴 20 として、 とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネ ッセンス素子。

【請求項4】前記[化1]で表される繰り返し単位中の Rは、炭素数10以下のアルコキシル基から成ることを 特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロル ミネッセンス素子。

【請求項5】前記[化1]で表される繰り返し単位中の Rは、アリール基を有する置換基から成ることを特徴と する請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッ センス素子。

【請求項6】前記発光層を構成する発光性物質が前記重 合体を不溶とする溶媒に可溶であるように、前記[化 1]中にRとして表される置換基、または、前記重合体 の分子量が選ばれることを特徴とする請求項1乃至5の いずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素 子。

【請求項7】前記重合体の室温における溶解度パラメー タ範囲を、8.9 (cal/cm³) 1/3以上10.0 (cal/cm') 11以下とするために、前記溶媒は、 室温における溶解度パラメータが7.0(cal/cm 40 重項状態の励起エネルギーが発光に寄与するため内部量 ³) ¹/¹以上8. 9 (cal/cm³) ¹/¹未満の範囲に属 する、n-ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、n-オクタ ン、n-ノナン、n-デカン、1-デセン、メチルシク ロヘキサン、シクロヘキサン、1-クロロプロバン、テ トラクロロメタン、エチルベンゼンまたはm-キシレン のいずれかから成ることを特徴とする請求項6に記載の 有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】前記重合体の室温における溶解度バラメー タ範囲を、8.9(cal/cm³)1/3以上10.0 (cal/cm³) 11以下とするために、前記溶媒は、

室温における溶解度パラメータが10.0(cal/c m³) '''より大きく13.0(cal/cm³) '''以下 の範囲に属する、αプロモナフタリン、ニトロエタン、 アセトニトリルまたはニトロメタンのいずれかから成る ことを特徴とする請求項6に記載の有機エレクトロルミ ネッセンス素子。

【請求項9】前記発光層は燐光を放射するドープ剤を有 することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高輝度での発光が 可能な有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。 [0002]

【従来の技術】従来、発光効率を向上させることを目的 とした多層積層構造の有機エレクトロルミネッセンス素 子として、陽極層及び陰極層の両電極層間に形成され、 正孔輸送層と発光層とを有するものが知られている。と のものにおいて、正孔輸送層を構成する正孔輸送性物質

[0003]

【化2】

【0004】 [化2] に示すN, N'ージフェニルー 30 N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビ フェニルー4, 4'ージアミン(以下TPDともい う。)など正孔輸送性低分子を用いるのが一般的であ

【0005】また、上記従来の有機エレクトロルミネッ センス素子の発光方法として、励起三重項状態からの発 光、即ち、燐光を用いると、発光の量子効率を向上させ るととができる。励起一重項状態による発光、即ち、蛍 光のみを利用して発光させる場合の内部量子効率の理論 的限界が25%であるのに対し、燐光による発光は、三 子効率の理論的限界を100%と考えてよい。このた め、駆動電圧に対する発光輝度で定義される発光効率の 向上が期待できる。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】この時、燐光による発 光の場合には、

[0007]

(化3)

【0008】 [化3] に示すN, N' ージフェニルーN, N' ーピス(1ーナフチル)ー1, 1' ーピフェニルー4, 4' ージアミン(以下NPDとも言う。)などの正孔輸送性低分子、または、

[0009] [化4]

【0010】[化4] に示すポリ(N-ビニルカルバゾール)(以下PVKともいう。)などの正孔輸送性高分子など、正孔移動度に相関する電気抵抗値が相対的に高い正孔輸送性物質を用いている。

【0011】したがって、上記NPDやPVKを正孔輸送性物質として用いた、燐光により発光する有機エレクトロルミネッセンス素子を駆動させる場合には比較的高い印加電圧が必要となり、これが所期の発光効率の向上を阻害する要因となる。

【0012】本発明は、上記問題点に鑑み、低電圧での 駆動により高輝度で発光し得る、即ち、発光効率の高い 有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを課 題としている。

[0013]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、陽極層及び陰極層の両電極層間に形成され、正孔輸送層と発光層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送層を[化1]で表される繰り返し単位を有する重合体で構成している。とのような重合体は、カルバゾール基を主鎖に持つ導電性高分子であるため高い正孔移動度を有する。このため、正孔輸送層から発光層へ正孔が確実に移動できる。【0014】この場合、前記重合体は、前記[化1]で表される繰り返し単位を有する共重合体から成ることも40可能である。

【0015】さらに、これらの場合、前記[化1]で表される繰り返し単位中のRは、炭素数10以下のアルキル基から成ることが望ましい。

【0016】また、前記[化1]で表される繰り返し単位中のRは、炭素数10以下のアルコキシル基から成るととが望ましい。

【0017】また、前記 [化1] で表される繰り返し単位中のRは、アリール基を有する置換基から成ることが望ましい。

[0018]また、前記[化1]中にRとして表される 置換基、または、前記重合体の分子量を選んで、前記発 光層を構成する発光性物質が前記重合体を不溶とする溶 媒に可溶であるようにすれば、上記の有機エレクトロル ミネッセンス素子を湿式法で形成できる。

[0019] この場合、湿式法で用いる溶媒の選択の便宜上、前記重合体の室温における溶解度パラメータ範囲を、8.9(cal/cm³)¹パ以上10.0(cal/cm³)¹パ以下とするために、前記重合体を不溶とする溶媒として、室温における溶解度パラメータが7.0(cal/cm³)¹パ以上8.9(cal/cm³)¹パ大満の範囲に属する、nーペンタン、ヘキサン、ヘブタン、nーオクタン、nーノナン、nーデカン、lーデセン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、1ークロロプロパン、テトラクロロメタン、エチルベンゼンまたはmーキシレンなどを用いることができる。

[0020] 同様に、前記重合体の室温における溶解度パラメータ範囲を、8.9 (cal/cm³) 'パ以上10.0 (cal/cm³) 'パ以下とするために、前記重20合体を不溶とする溶媒として、室温における溶解度パラメータが10.0 (cal/cm³) 'パより大きく13.0 (cal/cm³) 'パ以下の範囲に属する、αブロモナフタリン、ニトロエタン、アセトニトリルまたはニトロメタンなどを用いることができる。

【0021】さらに、これらの場合、前記発光層は燐光を放射するドーブ剤を有するのが望ましい。このようにすれば、燐光により発光し得る有機エレクトロルミネッセンス素子の形成が可能になる。

[0022]

30 【発明の実施の形態】図1は、発光効率の向上を目的として多層に積層された素子構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の基本構造を示す。有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、図外の基板上に形成された陽極層10に、正孔輸送層20、電子ブロック層30、発光層40、正孔ブロック層50及び電子輸送層60の各薄膜層が、陽極層10と陰極層70との両電極層間で順次積層されて成る多層積層構造であり、発光層40は、発光層ドープ削41と発光層ホスト削42とを有して構成されている。

【0023】図1で示される素子構造において、陽極層 10は、例えばガラス基板のような透明絶縁性支持体に 形成された透明な導電性物質が用いられ、その材料としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性酸化物、あるいは、金、銀、クロムなどの金属、よう化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ボリチオフェン、ボリビロール、ボリアニリン等の導電性ポリマーなどを用いることができる。

【0024】また、陰極層70が透明な材料で形成されている場合には、陽極層10は不透明な材料で形成されても良い。

6

【0025】また、図1で示される素子構造において、 陰極層70には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ル ビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、スト ロンチウム、バリウム、硼素、アルミニウム、銅、銀、 金などの単体または合金が使用できる。さらに、これら を積層して使用することもできる。また、テトラヒドロ アルミン酸塩により湿式で形成することもできる。この 場合、陰極層70に用いられるテトラヒドロアルミン酸 塩としては、特に、水素化アルミニウムリチウム、水素 化アルミニウムカリウム、水素化アルミニウムマグネシ ウム、水素化アルミニウムカルシウムを挙げることがで きる。この中で、水素化アルミニウムリチウムが、特に 電子輸送層への電子注入性に優れている。

【0026】また、正孔輸送層20は、陽極層10から注入される正孔を輸送するための層であり、正孔輸送性有機物を含む有機層である。正孔輸送層性有機物の例として、[化3]に示すNPD、[化4]に示すPVK、【0027】

【化5】

【0028】[化5] に示すポリ(パラーフェニレンビニレン)、などの高分子からなることが好ましい。あるいは、[化2] に示すTPD、

[0029]

[化6]

【0030】[化6] に示すカルバゾールビフェニル(以下、CBPとも言う。)、

[0031]

[(127]

【0032】 [化7] に示す4, 4' -ビス(10-フェノチアジニル)ビフェニル、

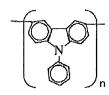
[0033]

[化8]

【0034】[化8] に示すカッパーフタロシアニン、一般式[化1]中のRをフェニル基とした繰り返し単位を有する下記[化9]、[化10]で示すポリカルバゾール化合物、

[0035]

[化9]



[0036]

【化10】

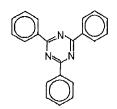
20

[0037]([化10]中、m及びnは、m=2nなる関係を有する自然数を示す。)等が挙げられる。

【0038】また、電子ブロック層30は、陰極層70から発光層40へ注入された電子がそのまま陽極層10へ通過してしまうととを防ぐため電子をブロックするための層であり、電子ブロック性物質で構成される。電子ブロック性物質としては、例えば、[化2]乃至[化7]で示される化合物や、

[0039]

30 【化11】



【0040】[化11]に示す2,4,6−トリフェニル -1,3,5−トリアゾール、

[0041]

40 【化12】

【0042】[化12]に示すフローレン、などを挙げることができる。

【0043】また、発光層40はドープ剤41とホスト 剤42とを有し、これらドープ剤41とホスト剤42と を均一に分散させるため、バインダ高分子を添加するこ 50 とも可能である。ホスト剤42は、陽極層10及び陰極 層70からそれぞれ注入された正孔と電子とが発光層4 0 において再結合する際に賦活されて励起子として作用 する物質であり、[化6] に示すCBP、

[0044]

[化13]

【0045】[化13]に示す1,3,5-トリ(5- $(4 - t e r t - \vec{\tau} + \vec{\tau} +$ サジアゾール)フェニル(以下OXD-1ともいう。) [0046]

【化14】

【0047】(一般式[化14]中、Rは水素、脂肪族炭 化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、複素環基の いずれかを示す。)

一般式[化14]を繰り返し単位として有するポリフルオ レン化合物、などが挙げられる。

【0048】一方、発光層40のドープ剤41は、励起 子たるホスト剤42の励起エネルギーにより燐光を放射 する物質であり、

[0049]

【化15】



【0050】[化15] に示すトリ(2フェニルピリジ ン) イリジウム錯体(以下 Ir (ppy)」とも言 う。)、

[0051]

【化16】



[0052] 【化17】

[0053]

[化18]



[0054]

[化19]



[0055]

【化20】

20

30

40



[0056]

[化21]



【0057】(化学式[化21]中、acacは、

[0058]

【化22】

【0059】[化22]で示される官能基を示す。下記 [化23]乃至[化27]に示す化学式において同じ。) [0060]

[化23]



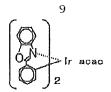
[0061]

【化24】

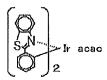


[0062]

【化25】



[0063] 【化26】



[0064] 【化27】

【0065】[化16]乃至[化21]、[化23]乃至[化 27]で示されるイリジウム錯体化合物、

[0066] [化28]

【0067】[化28]に示す2,3,7,8,12, 13、17、18-オクタエチル-21H, 23H-白 金(II)ポルフィン(以下PtOEPとも言う。)、 [0068]

【化29】

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5

【0069】[化29]に示す3-(2'-ベンゾチアゾ リル) -7-ジエチルアミノクマリン(以下、クマリン6 とも言う。)、

[0070]

【化30】

【0071】[化30]に示す(2-メチル-6-(2-(2, 3, 6, 7-テトラハイドロ-1H、5H-ベンゾ (ij) クイノリジン-9-イル) エチニル) -4 H-ピラ 10 ン-4-イリデン) プロパン-ジニトリル(以下DCM2 とも言う。)、などを挙げることができる。

【0072】また、発光層40に添加可能なパインダ高 分子の例として、ポリスチレン、ポリビニルビフェニ ル、ポリビニルフェナントレン、ポリビニルアントラセ ン、ポリビニルペリレン、ポリ(エチレンーcoービニ ルアセテート)、ポリブタジエンのcisとtran s. ポリ(2-ビニルナフタレン)、ポリビニルピロリ ドン、ポリスチレン、ポリ(メチルメタクリレート)、 ポリ (ビニルアセテート)、ポリ (2-ビニルピリジン 20 - co-スチレン)、ポリアセナフチレン、ポリ(アク リロニトリルーco - ブタジエン)、ポリ(ベンジルメ タクリレート)、ポリ(ビニルトルエン)、ポリ(スチ レン-co-アクリロニトリル)、ポリ(4-ビニルビ フェニル)、ポリエチレングリコールなどが挙げられ

【0073】また、正孔ブロック層50は、陽極層10 から発光層40へ注入された正孔がそのまま陰極層70 へ通過してしまうととを防ぐため正孔をブロックするた めの層であり、正孔ブロック性物質で構成される。正孔 30 ブロック性物質としては、例えば、[化13]に示すOX D-1,

[0074]

【化31】

【0075】[化31] に示す2-(4-ピフェニリ ル) -5- (4-tert-ブチルフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、(以下PBDともい 40 う。)、

[0076] 【化32】



【0077】[化32]に示すバソキュプロイン(以下B CPともいう。)、

50 [0078]

【0079】[化33]に示すトリス(8-ヒドロキシ キノリナート) アルミニウム (以下A1q3ともい う。)、

[0080]

[化34]

【0081】[化34]に示す3-(4-ビフェニリ ル) -5- (4-tert-ブチルフェニル) -4-フ ェニルー1, 2, 4ートリアゾール(以下、TAZとも いう。)、

[0082]

【化35】

【0083】[化35]に示す4,4'-ビス(1,1 -ジフェニルエテニル) ビフェニル (以下に DP V Bi ともいう。)、

[0084]

【化36】

【0085】[化36]に示す2,5-ビス(1-ナフ チル)-1.3.4-オキサジアゾール(以下にBND ともいう。)

[0086]

[化37]

$$\begin{array}{c}
\langle H_{0} \\
\langle O \rangle \\
\langle O$$

【0087】[化37]に示される4、4'-ビス (1, 1-ビス(4-メチルフェニル)エテニル)ビフ ェニル(以下DTVBiとも言う。)、

[0088]

[{{\(\) \} \) 3 8]

【0089】[化38] に示される2, 5-ビス(4-ビフェニリル)-1,3,4-オキサジアゾール(以下 BBDともいう。)、

[0090]

【化39】

(7)

10

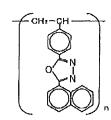
20

[0091]

[化40]

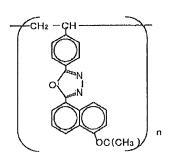
[0092]

【化41】



30 [0093]

[化42]



【0094】[化39]乃至[化42]に示すようなオ キサジアゾール系高分子化合物、

[0095]

【化43】

50

1.4

[0096] [化44]

【0097】 [化43]、 [化44]で示すようなトリアゾール系高分子化合物、などを挙げることができる。 【0098]また、電子輸送層60は、陰極層70から注入される電子を輸送するための層であり、電子輸送剤を含む。電子輸送剤は、電子輸送性高分子で構成され、さらに電子輸送性低分子を含む構成が可能である。

【0099】 Cとで、電子輸送性低分子の例として、 [化31] に示すPBD、[化33] に示すAlq3、 [化34] に示すTAZ、[化35] に示すDPVB i、[化36] に示すBND、[化37] に示すDTV Bi、[化38] に示すBBDなどを挙げることができる。

【0100】また、電子輸送性高分子の例として、[化39]乃至[化42]で示されるようなオキサジアゾール系高分子化合物、[化43]、[化44]で示されるようなトリアゾール系高分子化合物、

[0101] 【化45】

【0102】(一般式[化45]中、Rは水素、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、複素環基のいずれかを示す。)

一般式[化45]を繰り返し単位に有するボリフルオレン 化合物、などが挙げられる。

【0103】発光効率のさらなる向上や構造の簡素化のため、図1に示す有機エレクトロルミネッセンス素子の基本構造に変更を加えたものとして、図2乃至図5に示す素子構造が可能である。

【0105】図3で示される有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、図1で示す素子構造において、電子ブロック層30と正孔ブロック層50とを省略し、限板図10と正孔鈴送図20との間に正孔注入性物質で

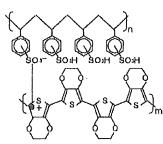
構成される正孔注入層21を追加したものである。 【0108】正孔注入性物質としては、たとえば、[化

[0108] 止れ狂人性物質としては、たとれば、[化8] 化示すカッパーフタロシアニンなどの金属フタロシアニンや、

[0107]

(8)

(化46)



【0108】[化46]で示される、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンサルフォネート(以下PEDT/PSSともいう。)、などが挙げられる。

【0109】図4で示される有機エレクトロルミネッセ 20 ンス素子の素子構造は、図1で示す素子構造から、電子 ブロック層30を省略したものである。

【0110】図5で示される有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、図1で示す素子構造から、電子ブロック層30と正孔ブロック層50とを省略し、電子輸送層60と陰極層70との間に電子注入性物質で構成される電子注入層61を追加したものである。

【0111】電子注入性物質としては、たとえば、フッ化リチウム、酸化リチウム、

[0112]

30 【化47】

【0113】[化47]で示される8-ヒドロキシキノリナートリチウム(以下Liqともいう。) などが挙げられる。

(0114)次に、図2を本発明の第1の実施形態として、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を説明する。

【0115】まず、基板(図示せず)となる透明絶縁性 支持体、例えばガラス基板上に陽極層10を蒸着法また はスパッタ法にて形成する。

【0116】次に、正孔輸送性高分子または正孔輸送性低分子を溶媒に溶解または分散した第1の溶液を作成する。ここで、第1の溶液に、さらにバインダ高分子を溶解または分散することも可能である。そして、第1の溶液を用いた湿式法によって、陽極層10上に正孔輸送層20を形成する。

陽極層10と正孔輸送層20との間に正孔注入性物質で 50 【0117】さらに、発光層40のドープ剤41とホス

ト剤42とを溶媒に溶解または分散した第2の溶液を作 成する。ことで、第2の溶液に、さらにバインダ高分子 を溶解または分散するととも可能である。そして、その 第2の溶液を用いた湿式法によって、上記正孔輸送層2 ○上に発光層40を形成する。

【0118】さらに、電子輸送性高分子または電子輸送 性低分子を溶媒に溶解または分散した第3の溶液を作成 する。ととで、第3の溶液に、さらにバインダ高分子を 溶解または分散することも可能である。その第3の溶液 を用いた湿式法によって、発光層40上に電子輸送層6 0を形成する。

【0119】また、第2の溶液に用いた溶媒の溶解度パ ラメータは、発光層40の成膜温度において、正孔輸送 層20に含まれる物質(正孔輸送性高分子または正孔輸 送性低分子から成る正孔輸送性物質など)に対して可溶 範囲外を示す値を有する。とのような溶媒を用いた、湿 式法による発光層40の形成において、下層の正孔輸送 層20に含まれる有機物を溶解することがない。

【0120】ととで、正孔輸送層20に含まれる正孔輸 (cal/cm³) 1/2以上10.0(cal/cm³) 11以下であると、第2の溶液に用いる溶媒を選択し易 くなる。

【0121】一方、[化1]を繰り返し単位として有す る重合体は、[化1]中のRや分子量を選択することに よりその溶解度パラメータ範囲を調整することができ る。とのようにして、正孔輸送性物質たる、[化1]を 繰り返し単位として有する重合体の室温における溶解度 パラメータを8.9 (cal/cm³) 1/3以上10.0 (cal/cm³) 11以下の範囲にあるようにしたと き、第2の溶液に用いる溶媒として、この溶解度パラメ - タの範囲外、即ち、7.0 (cal/cm³) 1/2以上 8. 9 (cal/cm³) ¹/²未満、または、10. 0 (cal/cm³) 1/2より大きく13.0 (cal/c m') ''以下にある溶媒を用いると、正孔輸送層20に 含まれる上記 [化1]を繰り返し単位に有するポリカル バゾール化合物を溶解することなく発光層40を形成す ることができる。なお、上記数値範囲において、7.0 (cal/cm') ''以下または13.0(cal/c m') 1/2以上の溶解度パラメータを有する溶媒はほとん 40 ど存在しない。

【0122】上記第2の溶液に用いる溶媒の例として、 n-ペンタン(室温における溶解度パラメータ、以下同 じ:7.05(cal/cm³)¹/²)、ヘキサン(7. 30 (cal/cm³) ¹/²)、ヘプタン(7, 45 $(cal/cm^{3})^{1/2}$, n-xb> $(cal/cm^3)^{1/2}$, n-2+2, (7.64 (cal/cal/cm³) 1/cm³) 1/2), n-デカン(7.74 (cal/ cm³)¹/¹), 1-デセン(7.85(cal/c \mathbf{m}^{1}) 1 / 1) 、メチルシクロヘキサン(8.13(\mathbf{c} al 50 湿式法により成膜して正孔注入層 2 1を形成した後に、

/cm³) ¹/²)、シクロヘキサン(8、20(cal/ cm³) 1/2)、1-クロロプロパン(8,30 (cal /cm³) 1/²)、テトラクロロメタン(8.60 (ca 1/cm¹) 1/2)、エチルベンゼン(8.70(cal $/c \,\mathrm{m}^3)^{1/2}$), $m - + \nu \nu \nu (8.80 (cal/c$ m³) 1/2)、αプロモナフタリン(10.60 (cal /cm³) 1/2)、ニトロエタン(11.10(cal/ m³) 1/2) などが挙げられる。もちろん、第2の溶液の 用いることができる溶媒は、室温における溶解度バラメ ータが、7,0 (cal/cm³) 1/2以上8,9 (ca 1/cm³) ¹/²未満、または、10.0(cal/cm ³) ¹/²より大きく、且つ13.0 (cal/cm³) ¹/² 以下の範囲に属する溶媒であれば良く、上記に例示した 溶媒に限定されるものでない。

【0123】また、第3の溶液に用いる溶媒の溶解度バ ラメータは、電子輸送層60の成膜温度において、発光 層40に含まれる物質(ドープ剤41、ホスト剤42及 送性物質の溶解度バラメータ範囲が室温において8.9 20 びバインダ高分子など)に対して可溶範囲外を示す値を 有する。このような溶媒を用いた、湿式法による電子輸 送層60の形成において、下層の発光層40に含まれる 有機物を溶解することがない。

> 【0124】この時、上記の第1乃至第3の溶液に用い る溶媒は自然乾燥によって蒸発することにより、正孔輸 送層20と発光層40と電子輸送層60とが形成され る。との場合、加熱、紫外線の照射による重合、硬化等 の処理を行う必要がなく、従って、製造工程が簡単であ り生産効率を向上させることができる。

【0125】本発明で使用される湿式法には、たとえば 30 キャスティング法、ブレードコート法、浸漬塗工法、ス ピンコート法、スプレイコート法、ロール塗工法、イン クジェット塗工法などの通常の塗工法が含まれる。

【0126】最後に、電子輸送層60上に、蒸着法など を用いて陰極層70を形成し、本発明の有機エレクトロ ルミネッセンス素子が得られる。

【0127】なお、溶解度パラメータSPは、モル蒸発 熱△H、モル体積Vの液体の絶対温度Tにおいて、

 $SP = \{ (\Delta H - RT) / V \}^{1/2}$

で定義される。ただし、上記式中、SPは溶解度パラメ ータ (単位: (cal/cm³) ¹/²) であり、△Hはモ ル蒸発熱(単位:cal/mol)であり、Rは気体定 数(単位: cal/(mol·K))であり、Tは絶対 温度(単位:K)であり、Vはモル体積(単位:cm^{*} /m o l)である。

【0128】また、図3は、本発明の有機エレクトロル ミネッセンス素子の第2の実施形態であり、上記図2で 示される素子構造の製造工程中、正孔輸送層20の形成 前に、陽極層10上にPEDTなどの正孔注入性物質を

該正孔注入層21上に上記図2と同様に、正孔輸送層2 0、発光層40、電子輸送層60及び陰極層70を順次 形成する製造工程を経て得られる。

17

【0129】また、図4は、本発明の有機エレクトロル ミネッセンス素子の第3の実施形態であり、上記図2で 示される素子構造の製造工程中、電子輸送層60の形成 前に、発光層40上に、BCPなどの正孔ブロック性物 質を蒸着法により成膜して正孔ブロック層50を形成し た後に、該正孔ブロック層50上に、上記図2と同様に 電子輸送層60と陰極層70とを順次形成する製造工程 10 を経て得られる。

【0130】また、図5は、本発明の有機エレクトロル ミネッセンス素子の第4の実施形態であり、上記図2で 示される素子構造の製造工程中、陰極層70の形成前 に、電子輸送層60上に、フッ化リチウムなどの電子注 入性物質を蒸着法により成膜して電子注入層61を形成 した後に、該電子注入層61上に、上記図2と同様に陰 極層70を形成する製造工程を経て得られる。

[0131]

イションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレ ン換算重量平均量(以下分子量と言う。)60、000 の重合体6mgを1mlの1,2ジクロロエタンで溶解 して、溶液1を作成した。酸素プラズマ処理を行なった ITO基板上(市販ITO、旭硝子社製:20Ω/□以 下) に溶液 1 を回転数 1000 rpm、1 秒間でスピン コートする事により50nmの膜厚の正孔輸送層を得 100

【0132】正孔輸送層上に真空蒸着装置により真空度 10⁻ Paで発光層として[化13]で示すOXD-1 30 【表1】 と[化15]で示す Ir (ppy), とを、Ir (pp *

* y),が6.5重量%になるように、OXD-1の蒸着 速度として1 n m/s e c で共蒸着し20 n mの膜厚に 成膜し、電子輸送層としてA1g3を蒸着速度1nm/ secで50nmの膜厚に成膜し、最後に、アルミニウ ムとリチウムを、リチウムが1%となるように蒸着速度 1 n m/s e c で共蒸着して陰極を形成して、図2に示 す素子を作成した。

【0133】との時、4V(駆動電圧、以下同じ)、1 mA/cm²(電流密度、以下同じ)で500cd/m² (輝度、以下同じ)の緑色の発光を得た。

【0134】[比較例1][化9]の替わりに[化4] に示す分子量1,100,000PVKを使用した以 外は、[実施例1]と同様に図2に示す素子を作成し た。との時、7V、1mA/cm'で500cd/m'の 緑色の発光を得た。

【0135】[比較例2][化9]の替わりに[化3] に示すNPDを使用し蒸着で膜形成した以外は、 「実施 例1]と同様に図2に示す素子を作成した。この時の蒸 着条件は真空度 10-3 P a で蒸着速度 1 n m/s e c で 【実施例】 [実施例1] [化9] で示され、ゲルバーエ 20 行った。この時、5 V、1 m A / c m² で 4 0 0 c d / m¹の緑色の発光を得た。

> 【0136】[実施例2~9]及び[比較例3、4] [化9]の替わりに、[化1]中のRに下記[表1]に 示す置換基を用いた[化1]を繰り返し単位として有す る重合体を使用した以外は、[実施例1]及び[比較例 1]、[比較例2]と同様に図2に示す素子を作成し た。この時の分子量はすべて60,000としたとこ ろ、下記[表1]に示す発光効率の発光を得た。

[0137]

実施例	R	1mA/o㎡での性能	
SEMBN	K	電圧 (V)	輝度(cd/㎡)
2	CH _B	4.0	500
3	C ₂ H ₆	4. 0	500
4	C (CH _S) ₃	4. 0	500
5	C10H21	4. 2	500
6	OC (CH _a) _s	4.0	450
7	OC10H21	4, 2	450
8	C ₆ H₄CH₃	4. 0	500
9	C ₁₂ H ₈ N	4. 1	520
比較例3	C ₁₁ H ₂₃	4. 4	400
比較例4	O C 1 1 H 2 3	4. 4	400

【0138】[実施例5]と[比較例3]とを、[実施 例6]と「比較例4]とを比較すると、Rとして置換さ れる置換基中の炭素原子数が大きくなると電圧が上昇し て、輝度が低下する。とのととより、Rに用いる炭化水 素基の炭素数は10以下が望ましいことがわかる。

【0139】[実施例10] ITO基板と正孔輸送層と の間に正孔注入層として、ボリ(3,4)エチレンジオ キシチオフェン (PEDT) を回転数4000грm、 10秒間でスピンコートにより50nmの膜厚で成膜し 成した。この時、3.8V、1mA/cm²で480c d/m'の緑色の発光が得られた。

【0140】[実施例11]ITO基板と正孔輸送層と の間に正孔注入層として、 [化8] で示すカッパーフタ ロシアニンを真空度 1 0-3 P a 、蒸着速度 0 . 1 n m/ secで2nmの膜厚で真空蒸着により成膜した以外は [実施例1]と同様に図3に示す素子を作成した。この 時、3.8V、1mA/cm'で480cd/m'の緑色 の発光を得た。

た以外は[実施例1]と同様にして図3に示す素子を作 50 【0141】[実施例12~23][実施例1]で発光

層ドーブ剤の Ir (ppy), に替え下記[表2]に示 す化合物を使用した以外は「実施例1]と同様に図2に 示す素子を作成したところ、[表2]に示す発光効率の*

*発光が得られた。 [0142] 【表2】

实施 例	化合物	1mA/c	mでの性能	発光ピーク波長
54 00100	1L E 190	電圧 (V)	輝度(cd/m)	(nm)
12	[化16]	4. 1	450	545
13	[化17]	4. 1	290	563
14	[化18]	4. 2	550	525
15	[化19]	3. 9	360	555
16	[化20]	3. 9	50	608
17	[化21]	4. 0	510	516
18	[化23]	4. 1	450	545
19	[化24]	4. 1	280	563
20	[化25]	3. 9	540	525
21	[化26]	4. 1	360	555
22	[化27]	4. 0	40	608
23	[化28]	3. 8	15	647

【0143】 [実施例24] 発光層ホスト剤のOXD-1に替え[化6]に示すСВРを使用した以外は[実施 例1]と同様に図2に示す素子を作成した。この時、4 V、1 m A / c m²で400 c d / m²の緑色の発光が得 られた。

【0144】[実施例25]電子輸送層としてA1q3 に替えOXD-1を使用した以外は[実施例1]と同様 に図2に示す素子を作成した。この時、4.5V、1m A/cm'で500cd/m'の緑色の発光が得られた。 【0145】 [実施例26] 発光層と電子輸送層との間 に正孔ブロック層として、[化32]に示すBCPを6 nmの膜厚で真空蒸着により成膜した以外は「実施例2 4] と同様に図4に示す素子を作成した。この正孔ブロ ック層の蒸着条件は真空度10⁻¹Pa、蒸着速度0.1 nm/secであった。この時、4V、1mA/cm² で480cd/m²の緑色の発光が得られた。

【0146】 [実施例27] 電子輸送層と陰極との間に 電子注入層として、フッ化リチウムを5nmの膜厚で真 空蒸着により成膜し、陰極をアルミニウムに替えた以外 は「実施例1]と同様にして図5に示す素子を作成し た。この電子注入層の蒸着条件は真空度10⁻³Pa、蒸 着速度0.1nm/secであった。

【0147】との時、4V、1mA/cm²で500c d/m'の緑色の発光が得られた。

【0148】「実施例28] [化9]で示され、分子量 60,000の重合体6mgを1mlの1,2ジクロロ 40 Cろ、[表3] に示す発光効率の発光が得られた。 エタンで溶解して溶液 1 を作成した。

【0149】OXD-1として2.5mgとlr(pp y) 3としてO. 17mgと バインダ高分子として分

子量115,000のポリビニルビフェニル2.5mg とをm-キシレン1m1に溶解して、溶液2を作成し tc.

【0150】酸素プラズマ処理を行なったITO基板上 (市販ⅠTO、旭硝子社製:20Ω/□以下) に溶液 Ⅰ 20 を回転数1000rpm、1秒間でスピンコートする事 により50nmの膜厚の正孔輸送層を得た。

【0151】さらに、正孔輸送層上に溶液2を回転数1 000rpm、1秒間でスピンコートする事により20 nmの膜厚の発光層を得た。

【0152】真空蒸着装置により電子輸送層としてA1 q3を真空度10つPa、蒸着速度1nm/secで5 Onmの膜厚に成膜し、最後に、アルミニウムとリチウ ムを、リチウムが1%となるように蒸着速度1nm/s e c で共蒸着して陰極を形成して図2 に示す素子を作成 30 した。

【0153】この時、6V、1mA/cm'で480c d/m¹の緑色の発光を得た。

【0154】[実施例29]溶液2のOXD-1をCB Pに変更した以外は[実施例28]と同様に図2に示す 素子を作成した。この時、6V、1mA/cm'で40 Ocd/m'の緑色の発光が得られた。

【0155】[実施例30~41]溶液2の1r(pp y),に替え下記[表3]に示す化合物を使用した以外 は「実施例28]と同様に図2に示す素子を作成したと

[0156]

【表3】

22

実施例 化合物		1 m A / o m での性能		発光ピーク波長
突心的	16 E 199	電圧 (V)	輝度(cd/m)	(nm)
30	[化16]	6. 1	450	545
31	[化17]	6. 1	290	563
32	[化18]	6. 2	550	525
33	[化19]	5, 9	360	555
34	[化20]	5. 9	50	608
35	[化21]	6, 0	510	516
36	[化23]	6. 1	450	545
37	[化24]	6. 1	280	563
38	[化25]	5. 9	540	525
39	[化26]	6. 1	360	555
40	[化27]	6.0	40	608
41	[化28]	5. 8	15	647

【0157】[実施例42][化40]で示され、分子 量20,000の重合体として5mgとlr(ppy) ,として0. 17mgとをmーキシレン1mlに溶解し て溶液2を作成した以外は[実施例28]と同様に図2 に示す素子を作成した。この時、5V、1mA/cm² で480 c d/m'の緑色の発光が得られた。

【0158】[実施例43][化42]で示され、分子 量20,000の重合体5mgとIr(ppy),とし て0.17mgとをm-キシレン1m1に溶解して溶液 20 2を作成した以外は[実施例28]と同様に図2に示す*

* 素子を作成した。この時、5 V、1 m A / c m² で 4 8 Ocd/m'の緑色の発光が得られた。

【0159】[実施例44~48][化9]の替わり に、[化1]中のRとして下記[表4]に示す置換基を 用いた重合体を使用した以外は、[実施例28]と同様 に図2に示す素子を作成した。この時、上記重合体の分 子量はすべて60,000とした。この時、[表4]に 示す発光効率の発光が得られた。

[0160]

【表4】

ctat& (n)		1mA/c	㎡での性能
実施例	"	電圧 (V))輝度(cd/mf)
44	C (CH ₃) ₃	4. 0	500
45	C 10 H 2 1	4. 2	500
46	OC 10 H 21	4. 2	450
47	C ₆ H ₄ CH ₃	4. 0	500
48	CiaHeN	4.1	520

【0161】[実施例49][化9]で示され、分子量 60,000の重合体として6mgを1m1の1,2ジ クロロエタンに溶解して、溶液 1 を作成した。

[0162]OXD-12UT2.5mg2[r(pp y),としてO. 17mgとバインダ高分子として分子。 量115,000のポリビニルビフェニル2.5mgと をm-キシレン1m1に溶解して、溶液2を作成した。 【0163】 PBDとして2.5 mgとバインダ髙分子 として分子量10,000のポリスチレン2.5mlと をシクロヘキサン1m1に溶解して、溶液3を作成し た。酸素プラズマ処理を行なったITO基板上(市販Ⅰ TO、旭硝子社製:20Ω/□以下) に溶液1を回転数 On mの膜厚の正孔輸送層を得た。

【0164】正孔輸送層上に溶液2を回転数1000 г pm、1秒間でスピンコートする事により20nmの膜 厚の発光層を得た。

【0165】さらに、発光層上に溶液3を回転数100 0 r p m、1秒間でスピンコートする事により50 n m の膜厚の電子輸送層を得た。

【0166】最後に真空蒸着装置により、真空度10寸 Pa、蒸着速度1nm/secで、リチウムが1%とな るようにアルミニウムとリチウムを共蒸着して陰極を形 50 30]に示すDCM2を使用した以外は、〔実施例5

成し、図2に示す素子を作成した。

【0167】 この時、7V、1mA/cm'で450c 30 d/m'の緑色の発光を得た。

【0168】[実施例50][化9]で示され、分子量 60.000の重合体6mgを1m1の1,2ジクロロ エタンで溶解して、溶液1を作成した。酸素プラズマ処 理を行なった ITO基板上(市販 ITO、旭硝子社製: 20Ω/□以下) に、溶液1を回転数1000rpmで 1秒間スピンコートする事により50 nmの膜厚の正孔 輸送層を得た。

【0169】正孔輸送層上に、真空蒸着装置により真空 度10⁻ 'Paで、[化35] に示すDPVBiと[化2 1000 r p m、1 秒間でスピンコートする事により5 40 9] に示すクマリン6 とを、クマリン6が1 重量%にな るようにDPVBiの蒸着速度lnm/secで共蒸着 して20nmの膜厚の発光層を成膜し、Alq3により 50nmの膜厚の電子輸送層を成膜し、最後に、アルミ ニウムとリチウムを、リチウムが1%となるように蒸着 速度1nm/secで共蒸着して陰極を形成して、図2 に示す素子を作成した。

> 【0170】この時、5V、1mA/cm'で130c d/m'の緑色の発光を得た。

【0171】[実施例51]クマリン6の替わりに[化

0]と同様に図2に示す素子を作成した。この時、5 V、10mA/cm²で50cd/m²の赤色の発光が得 られた。

[0172] [実施例52] [化9] の替わりに [化10] において分子量60,000を有する重合体を使用した以外は、[実施例1] と同様に図2に示す素子を作成した。この時、3.8V、1mA/cm²で480cd/m²の緑色の発光が得られた。

【0173】 [実施例53] [化1] 中のRを直鎖のアルキル基(一C_nH_{2n+1})とした時の溶解範囲を溶解度パラメータで表すべく測定を行った。測定方法は、下記に[実験1]として示す方法により、所定の膜厚を有する薄膜を基板上に積層したテストピースを作成し、所定の溶解度パラメータを有する溶媒に対する溶解範囲を測定することによって行った。

【0174】[実験1]有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する、正孔輸送層、電子ブロック層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層などの薄膜層の材料となる重合体6mgを、トリクロロメタン1mlに溶解して溶液を作成する。酸素ブラズマ処理を施した20市販のITO基板(旭硝子社製:20Ω/□)上に、この溶液を、回転数1500rpm、1秒間でスピンコートして、50nmの薄膜付の基板を作成し、テストピースとする。

[0175]

【表5】

溶媒名	溶解度
	パラメータ
n-ペンタン	7. 05
ヘキサン	7. 30
ヘプタン	7. 45
n-オクタン	7. 54
n-ノナン	7. 64
n-デカン	7. 74
1-デセン	7. 85
メチルシクロヘキサン	8. 13
シクロヘキサン	8. 20
1-クロロプロパン	8. 30
テトラクロロメタン	8. 60
エチルベンゼン	8. 70
m-キシレン	8. 80
トルエン	8. 90
トリクロロメタン	9. 10
ベンゼン	9. 20
トリクロロエチレン	9, 30
クロロペンゼン	9. 60
1.2-ジクロロエタン	9. 70
ブロモペンゼン	9, 90
0-ジクロロペンゼン	10.00
αプロモナフタリン	10. 60
ニトロエタン	11. 10
アセトニトリル	11. 80
ニトロメタン	12. 70

【0176】[表5]に示す溶解度パラメータを有する溶 媒を、これら溶解度パラメータ値の昇順に用意し、図6 (a)及び図6(b)に示すように、それらの溶媒1で 満たされたビーカー2にテストビース3をそれぞれ10 秒間浸漬させ、その後、図6(c)に示すように、テス 50

トピース3を取り出して薄膜が溶解したか否かを目視で 確認する

24

[0177] 薄膜が溶解する溶媒の溶解度パラメータの うち、最小値と最大値とをデストピースの溶解範囲と定 義する。

[0178] との時使用した重合体は、分子量100,000とした。溶解範囲の結果を下記[表6]に示す。 [0179]

【表6】

	溶解	乾囲
n	上限	下限
0	9, 1	8, 9
1	9. 2	9. 1
3	9, 3	9. 1
3	9, 3	9, 1
4	9. 6	9, 1
5	9. 6	9. 1
6	9. 6	9, 1
7	9. 6	9, 1
8	9. 9	9. 1
9	9. 9	9.1
10	10. 0	9. 1
11	10. 6	9. 1
12	10. 6	9. 1

【0180】[表6]により、Rとして示されるアルキル基の長さで溶解範囲が調整できる事が判る。

【0181】この時、溶解範囲を8.9~10.0 (cal/cm³)¹/² に調整すると、上層成膜時の溶 媒を選択し易くなる。

【0182】 ことで、 [化1] のRを直鎖のアルキル ($-C_nH_{2n+1}$) とし、分子量100, 000とした重 合体として6mgを1mlのトリクロロメタンで溶解して溶液 1を作成した。

30 【0183】OXD-1として2.5 mgとlr(ppy),として0.17 mgとバインダ高分子として分子量100,000のポリビニルビフェニル2.5 mgとをm-キシレン1 m l に溶解して、溶液2を作成した。【0184】酸素ブラズマ処理を行なったITO基板上(市版ITO、旭硝子社製:20Ω/□以下)に溶液1を回転数1500rpmで1秒間スピンコートする事により50nmの膜厚の正孔輸送層を形成した。

[0185] さらに、正孔輸送層上に溶液2を回転数1000rpmで1秒間スピンコートする事により20nmの膜厚の発光層を得た。

【0186】真空蒸着装置により電子輸送層としてAIq3を真空度10⁻³Pa、蒸着速度1nm/secで50nmの膜厚で成膜し、最後に、アルミニウムとリチウムを、リチウムが1%となるように蒸着速度1nm/secで共蒸着して陰極を形成した。このようにして図2に示す素子を作成したところ、下記[表7]に示す発光効率の発光が得られた。

[0187]

【表7】

	1mA/c1	がでの性能
n	電圧 (V)	輝度(cd/m)
0	3.8	480
1	3. 8	480
2	3. 8	480
3	3. 0	490
4	3, 9	500
5	3.9	500
6	4. 0	500
7	4. 0	510
8	4. 1	510
9	4. 2	510
10	4. 3	520
11	4. 4	520
12	4. 5	510

【0188】これにより、[化1]中にRとして示される置換基がアルキル基であるとき、このアルキル基を選択することにより、[化1]を繰り返し単位に有する重合体の溶解範囲を調整でき、上層成膜に用いる溶媒を選択し易くなる。

【0189】 [実施例54] 溶液2の溶媒にトリクロロメタンを使用した以外は、[実施例53] と同様に図2に示す素子を作成した。

【0190】との時、全ての素子で上層成膜時に下層が 20 た。 溶解してしまう為、素子は作成できなかった。 【0

【0191】[実施例55]溶液2の溶媒にαブロモナフタレンを使用した以外は、[実施例53]と同様に図2に示す素子を作成したところ、下記[表8]に示す発光効率の発光が得られた。

[0192]

【表8】

T .	1mA/c	mでの性能		
n	電圧 (V)	輝度(cd/m)		
0	3, 8	470		
1	3, 8	480		
2	3. 8	480		
3	3. 9	490		
4	3. 9	500		
5	3. 9	500		
6	4. 0	500		
7	4. 0	510		
8	4. 1	510		
9	4. 2	510		
10	4. 2	510		
11	索子作成不能			
12	米ブル	※丁TF以个肥		

【0193】n=11~12では、上層成膜時に下層が溶解してしまう為、素子は作成できなかった。

【0194】[実施例56] [化1]のRを直鎖の-C。H₁,とした時、種々の分子量での溶解範囲を溶解度バラメータで表すべく測定を行った。測定方法は、[実施例53]中の[実験1]と同様に行ったところ、下記[表9]に示す結果が得られた。

[0195]

【表9】

26

分子量	溶解	範囲
万丁里	上限	下限
10,000	11.10	8. 70
60,000	10.60	8.90
100,000	9, 90	9. 10
500,000	9. 70	9. 10
1,000,000	9, 70	9, 30

【0196】[表9]より分子量で溶解範囲が調整できる事が判る。

【0197】この時、溶解範囲を8.9~10.0 10 (cal/cm³) ¹/² に調整すると、上層成膜時の溶 媒を選択し易くなる。

[0198] ここで、 [化1] 中のRを直鎖の $-C_8H_1$, としたときの各分子量での重合体として $6 \text{ mg} \times 1 \text{ m}$ 1 o 1, 2 i i j i j i i j j i i j i

【0199】OXD-1として2. 5mgと1r(ppy)」として0. 17mgとバインダ高分子として分子 量115, 000のポリビニルビフェニル2. 5mgとをエチルベンゼン1m1に溶解して、溶液2を作成した

【0200】酸素プラズマ処理を行なった「TO基板上 (市販ITO、旭硝子社製:20Ω/□以下)に溶液1 を回転数1000rpmで1秒間スピンコートする事に より50nmの膜厚の正孔輸送層を形成した。

[0201] さらに、正孔輸送層上に溶液2を回転数1000rpmで1秒間スピンコートする事により20nmの膜厚の発光層を得た。

【0202】真空蒸着抜置によりAlq3を真空度10 「Pa、蒸着速度1nm/secで50nmの膜厚の電30 子輸送層として成膜し、最後に、アルミニウムとリチウムを、リチウムが1%となるように蒸着速度1nm/secで共蒸着して陰極を形成した。このようにして図2に示す素子を作成したところ、下記[表10]に示す発光効率の発光が得られた。

[0203]

【表10】

40

八岁四	1 m A/c	mでの性能
分子量	電圧(V)	輝度(cd/m)
10,000	泰子作	成不能
60,000	4. 2	500
100,000	4.1	510
500, 000	4. 1	510
1,000,000	4.0	510

【0204】分子量10,000では、上層成膜時に下層が溶解してしまう為、素子は作成できなかった。

【0205】[実施例53]乃至[実施例56]までの結果より、[化1]中にRとして示される置換基がアルキル基であるとき、[化1]を繰り返し単位に有する重合体の分子量を選択することにより、この溶解範囲を調整でき、上層成膜に用いる溶媒を選択し易くなる。

50 [0206] [実施例57] [化1]中のRを直鎖の-

28

C₈H₁₇とし、分子量を100,000とした重合体と して6mgを1m1の1, 2ジクロロエタンで溶解し て、溶液1を作成した。

27

【0207】との重合体の溶解範囲は室温において9. $1 \sim 9$, 9 (cal/cm³) 1/2 cbok.

【0208】PBDとして2.5mgと[化21]で示 されるイリジウム錯体化合物として0.17mgとバイ ンダ高分子としてポリスチレン(分子量10,000) 2, 5 m g を下記 [表 1 1] に示す溶媒 1 m 1 にそれぞ れ溶解して、溶液2を作成した。

【0209】酸素プラズマ処理を行なった「TO基板上 (市販ⅠT〇、旭硝子社製:20Ω/□以下)に溶液1 を回転数1000rpmで1秒間スピンコートする事に米 *より50nmの膜厚の正孔輸送層を形成した。

【0210】さらに、正孔輸送層上に溶液2を回転数1 000rpmで1秒間スピンコートする事により20n mの膜厚の発光層を得た。

【0211】真空蒸着装置によりAlq3を真空度10 - Paで蒸着速度 lnm/secで50nmの膜厚で電 子輸送層として成膜し、最後に、アルミニウムとリチウ ムを、リチウムが1%となるように蒸着速度1nm/s ecで共蒸着して陰極を形成した。とのようにして図2 10 に示す素子を作成したととろ、下記[表11]に示す発 光効率の発光が得られた。

[0212]

【表11】

Stit (III refer to the A / -2-re on this date				
溶媒名	溶解度	1mA/cmでの性能		
787874	パラメータ	電圧(V)	輝度(cd/m/)	
1-デセン	7.85	4, 5	480	
メチルシクロヘキサン	8. 13	4, 1	510	
シクロヘキサン	8. 20	4. 1	510	
1-クロロプロパン	8, 30	4. 1	510	
テトラクロロメタン	8, 60	4. 1	510	
エチルベンゼン	8.70	4. 1	510	
m-キシレン	8. 80	4. 1	510	
トルエン	8, 90	4. 1	510	
トリクロロメタン	9.10	エフル	成不能	
ブロモベンゼン	9, 90	₹7°TF	AKAYHB	
o-ジクロロペンゼン	10.00	4. 1	510	
αプロモナフタリン	10.60	4. 2	490	
ニトロエタン	11. 10	5. 0	480	
アセトニトリル	11.80	5.0	480	

【0213】溶媒を変更しても、下層の不溶範囲の溶媒 を使用すれば、1mA/cm¹において輝度のばらつき は10%以内である。

【0214】「実施例58] [化1] 中のRとして下記 [表12] に示す置換基を用いて、該[化1]を繰り返 30 より50nmの膜厚の正孔輸送層を形成した。 し単位に有する、分子量100,000更合体それぞ れの溶解範囲を、[実験1]に示す測定方法で測定した ところ、下記[表12]に示す結果が得られた。

【0215】下記[表12]に示す溶解範囲より、[化 1]中にRとして示す置換基がアルコキシル基またはア リール基の場合も、その置換基を選択して[化1]を繰 り返し単位に有する重合体の溶解範囲を調整できる。し たがって、上層たる発光層の成膜時に用いる溶媒に不溶 になるような溶解度パラメータを有するように、〔化 いる溶媒を選択し易くできる。

【0216】ととで、[化1]中のRとして下記[表1 2] に示す置換基を用い該[化1]を繰り返し単位に有 する重合体として6mgを1m1のトリクロロメタン (RがCH,NH,のときのみニトロエタン)で溶解し て、溶液1を作成した。

[0217] OXD-1として2. 5mgとlr (pp y),として0.17mgとバインダ高分子として分子 量100,000のポリビニルビフェニル2,5mgを o-ジクロロベンゼン1mlに溶解して、溶液2を作成 50

した。

【0218】酸素プラズマ処理を行なったITO基板上 (市版1 TO、旭硝子社製:20 Ω/□以下) に溶液1 を回転数1500rpmで1秒間スピンコートする事に

【0219】さらに、正孔輸送層上に溶液2を回転数1 000rpmで1秒間スピンコートする事により20n mの膜厚の発光層を得た。

【0220】真空蒸着装置により、真空度10⁻³Pa、 蒸着速度 l n m/s e c で A l q 3 を 蒸着 し て 5 0 n m の膜厚の電子輸送層を形成し、最後にアルミニウムとリ チウムとを、リチウムが1%となるように蒸着速度1 n m/secで共蒸着して陰極を形成した。

【0221】とのようにして図2に示す素子を作成した 1]中にRとして示される置換基を選択し、発光層に用 40 ところ、下記[表12]に示す発光効率の発光が得られ tc.

[0222]

【表12】

29				
R	溶解節囲		1mA/cm²での性能	
	上限	下限	電圧 (V)	輝度(cd/m)
OC2H6	9. 6	9. 2	4.4	430
OC ₃ H ₇	9.9	9. 1	4.5	450
OC ₄ H ₉	10.0	9, 1	素子作成不能	
C(CH ₃) ₃	9.7	9. 2	4. 5	400
OC(CH ₃) ₃	9.7	9. 1	4. 6	420
CoHs	9. 7	9, 1	4. 5	410
C ₈ H ₄ CH ₃	10.0	9. 1	素子作成不能	
CH ₃ NH ₂	11.8	10, 6	4. 6	400
COOH	9.9	8.8	4. 7	390

【0223】[表12]により、[化1]中にRとして いる 示される置換基が、アルコキシル基やアリール基である 10 る。ときも、アルキル基の場合と同様に、[化1]を繰り返 し単位に有する重合体を用いて構成される正孔輸送層と 発光層とが湿式法により積層でき、そのような構造の有 機エレクトロルミネッセンス素子の発光が得られる。 【2

【0224】とのような正孔輸送層と発光層との積層は、アルキル基の場合と同様に、[化1]中にRとして示される置換基にアルコキシル基やアリール基を用い、該[化1]を繰り返し単位に有する重合体の分子量を選択して、その重合体の溶解範囲を調整することによっても形成できる。

[0225]

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明 に用いる正孔輸送性高分子は、カルバゾリル基を主鎖に 持つ導電性高分子であるため、高い正孔移動度を有する* *と共に高いイオン化ポテンシャルを維持できる。このため、正孔輸送層から発光層へ正孔が確実に移動できる。 したがって、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素 子は、比較的低電圧の駆動により高輝度の発光が得られるので発光効率を向上できる。

【0226】また、本発明に用いる正孔輸送性高分子は、分子構造中の置換基や高分子の分子量を選択して溶解範囲を調整できるので、隣接層たる発光層の成膜に用いる溶媒を選択し易くなり、素子構造の作成が容易である。

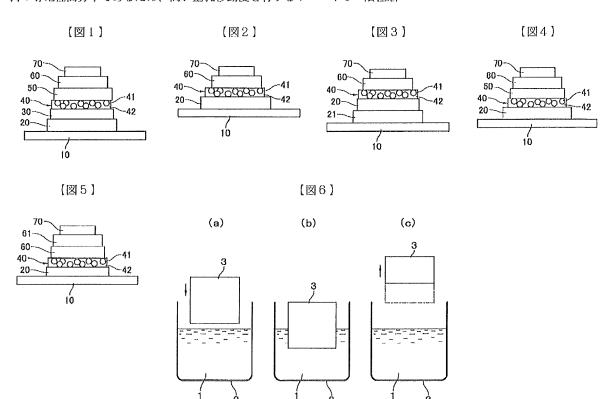
【図面の簡単な説明】

- 【図1】有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造
- 【図2】本発明の素子構造の第1の実施形態
- 【図3】本発明の素子構造の第2の実施形態
- 【図4】本発明の素子構造の第3の実施形態
- 【図5】本発明の素子構造の第4の実施形態

【図6】(a)~(c)溶解度パラメータ表示によるサンプルピースの溶解範囲の測定手順

【符号の説明】

- 20 10 陽極層
 - 20 正孔輸送層
 - 40 発光層
 - 41 ドープ剤
 - 70 陰極層



フロントページの続き

F ターム (参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB11 AB18 CA01 CB01 DA01 DB03 EB00